

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 12065

(54)

Nouveau procédé de revêtement.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). **C 09 D 3/64; B 05 D 1/02, 1/36, 7/16.**

(22)

Date de dépôt **24 avril 1978, à 15 h 30 mn.**

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne le 25 avril 1977, n. 17.123/1977 et n. 17.122/1977 et le 19 juillet 1977, n. 30.236/1977 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 47 du 24-11-1978.**

(71)

Déposant : Société dite : **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED**, résidant en
Grande-Bretagne.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : **Rinuy, Santarelli.**

La présente invention concerne un procédé pour former des revêtements protecteurs et décoratifs sur des surfaces, en particulier de carrosseries d'automobiles.

Il est classique de préparer des compositions de revêtement au moyen de résines de polyester, spécialement pour l'utilisation dans l'industrie automobile. Ces résines peuvent être des résines alkydes séchant à l'air qui contiennent des radicaux autoxydables apportés par des huiles siccatives naturelles, auquel cas le durcissement de la résine en un film se fait par l'action de l'oxygène atmosphérique. En variante, elles peuvent être exemptes de radicaux autoxydables, leur durcissement dépendant alors de la réaction de radicaux hydroxyle ou carboxyle résiduels en présence avec un agent de réticulation, comme une résine d'amine, le durcissement étant effectué à un stade après l'application de la composition de revêtement sur le substrat. Fréquemment, on combine les deux mécanismes de durcissement. Ces compositions à base de polyester suscitent toutefois certaines difficultés, surtout dans les conditions de l'application en pulvérisation fréquente pour la peinture des carrosseries d'automobiles. Lorsqu'une telle composition est utilisée pour la finition d'une carrosserie d'automobile, la nécessité d'un bon étalement de la couche après son application afin que le lustre soit maximum peut exiger l'incorporation de constituants filmogènes de très bas poids moléculaire, mais ceci tend à provoquer un écoulement exagéré de la composition pendant la pulvérisation et à faire apparaître des coulures en "nappe". Dans d'autres cas, lorsqu'une composition à base de polyester est utilisée comme couche de fond pigmentée, spécialement contenant un pigment métallique en paillettes, et sur laquelle une couche de finition non pigmentée est appliquée ensuite suivant le procédé humide-sur-humide habituel, il est d'une importance essentielle que la couche de finition appliquée ne ramollisse pas la couche de fond et ne perturbe pas la bonne orientation des paillettes métalliques (afin de réaliser un "effet métallisé" ou "chatoyant"). Pour satisfaire à cette condition, il faut utiliser des matières filmogènes de haut poids moléculaire, mais il est souvent difficile de choisir des polyesters convenables permettant d'atteindre des poids moléculaires élevés sans qu'on soit exposé aux inconvénients d'une viscosité élevée ou aux risques d'une gélification pendant la fabrication.

La Demanderesse a découvert à présent qu'il est possible d'améliorer les propriétés d'application en pulvérisation d'une composition de revêtement à base d'une résine de polyester en incorporant à la composition une certaine proportion de
5 microparticules de polymère d'un type spécifié.

L'invention a donc pour objet un procédé pour produire un revêtement sur la surface d'un substrat, suivant lequel on applique en pulvérisation sur la surface du substrat une composition qui comprend (A) une résine de polyester filmogène, comme défini ci-après; (B) un diluant liquide organique volatil dans
10 lequel la résine de polyester (A) est dissoute; (C) des microparticules de polymère, comme défini ci-après, en quantité d'au moins 3% du poids cumulé de la résine (A) et des microparticules, qui sont insolubles et se trouvent en dispersion stable dans
15 la solution de résine de polyester (A) dans le diluant (B), puis on évapore le diluant volatil pour former un film de polymère sur la surface.

Par "résines de polyester filmogènes", il convient d'entendre les différentes résines connues utilisées dans les
20 compositions de revêtement de surface qui sont essentiellement les produits de condensation de polyols et d'acides polycarboxyliques. On entend par cette expression aussi les résines alkydes qui sont obtenues à partir de telles matières premières avec addition de constituants apportant des radicaux d'acides gras issus
25 d'huiles siccatives, d'huiles semi-siccatives ou même d'huiles non siccatives d'origine naturelle. Il convient d'entendre aussi par cette expression les résines de polyester exemptes de radicaux d'huiles naturelles. Toutes ces résines contiennent normalement en une certaine proportion des radicaux hydroxyle et/ou carboxyle
30 libres qui sont disponibles pour une réaction avec des agents de réticulation appropriés discutés plus en détail ci-après. Lors de l'utilisation d'un agent de réticulation, celui-ci est, aux fins de la définition ci-dessus de l'invention, considéré comme faisant partie du constituant filmogène (A).

Des polyols convenant pour la production de résines de polyester sont notamment l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le butylèneglycol, le 1,6-hexylèneglycol, le néopentylglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, le glycérol, le triméthylolpropane, le triméthyloléthane,
40 le pentaérythritol, le dipentaérythritol, le tripentaérythritol,

l'hexanetriol, les oligomères du styrène et de l'alcool allylique (par exemple celui vendu sous l'indice RJ 100 par la Société Monsanto Chemical Company) et les produits de condensation du triméthylolpropane avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène (comme les produits vendus sous le nom de "Niax" triols).

Des acides polycarboxyliques appropriés sont notamment l'acide succinique (ou son anhydride), l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide maléique (ou son anhydride), l'acide fumarique, l'acide muconique, l'acide itaconique, l'acide phtalique (ou son anhydride), l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimellitique (ou son anhydride) et l'acide pyromellitique (ou son anhydride). Lorsqu'il est désirable d'obtenir des résines alkydes séchant à l'air, des acides gras d'huiles siccatives convenables qui peuvent être utilisés sont ceux provenant de l'huile de lin, de l'huile de soya, du tallol, de l'huile de ricin déshydraté, des huiles de poisson et de l'huile de bois de Chine. D'autres acides gras d'huiles siccatives ou non siccatives qui peuvent être utilisés sont ceux provenant de l'huile de carthame, de l'huile de tournesol et de l'huile de coton. Il est normalement préférable que la longueur en huile d'une résine alkyde n'excède pas 50%. Des acides carboxyliques saturés monofonctionnels peuvent être incorporés aussi pour la plastification du polyester. Ces acides sont, par exemple, les acides aliphatiques saturés en C_4 - C_{20} , l'acide benzoïque, l'acide p-t-butylbenzoïque et l'acide abiétique, qui peuvent être en fait les seuls acides gras en présence lorsque la résine de polyester doit être durcie par une réaction ultérieure des radicaux hydroxyle ou carboxyle résiduels avec un agent de réticulation. De plus, des composés hydroxylés monofonctionnels peuvent être incorporés pour imposer la longueur de la chaîne du polyester ou conférer à celui-ci certaines propriétés de compatibilité désirables, des composés monohydroxylés appropriés étant notamment l'alcool benzylique, le cyclohexanol, les alcools gras saturés ou non saturés et les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec des alcools monofonctionnels (comme le méthoxypolyoxyéthylèneglycol obtenu par réaction de l'oxyde d'éthylène sur le méthanol).

Des résines de polyester filmogènes appropriées sont aussi les résines alkydes "modifiées", par exemple les résines alkydes "modifiées" par du styrène ou un méthacrylate ou bien un

uréthane et les résines alkydes époxydées.

Le liquide organique volatil, qui est le constituant (B) de la composition utilisée dans le procédé, peut être l'un quelconque des liquides ou mélanges de liquides normalement utilisés comme solvants des polymères dans les compositions de revêtement, comme il en est des hydrocarbures aromatiques tels que le toluène et le xylène et des fractions du pétrole de divers intervalles d'ébullition ayant une teneur sensible en composés aromatiques, des esters comme l'acétate de butyle, le diacétate de l'éthylèneglycol et l'acétate de 2-éthoxyéthyle, des cétones comme l'acétone et la méthylisobutylcétone et des alcools comme le butanol. Le liquide ou mélange de liquides choisi en fait comme diluant (B) dépend de la nature de la résine de polyester (A) suivant des principes classiques dans le domaine des revêtements pour que la résine soit soluble dans le diluant.

Les microparticules de polymère (C) contenues dans la composition utilisée suivant l'invention sont des particules de polymère de dimensions colloïdales ayant un diamètre de 0,01 à 10 microns qui sont insolubles dans la solution de la résine de polyester (A) dans le diluant (B) et qui se trouvent en dispersion stable dans cette solution (en ce sens qu'elles ne subissent pas de floculation ou d'agrégation) tandis qu'elles sont dispersées dans le milieu. L'insolubilité des microparticules peut être assurée par un choix judicieux de la constitution du polymère des microparticules, c'est-à-dire que le polymère peut être un polymère qui est naturellement insoluble dans cette solution, mais elle est de préférence assurée par introduction d'une réticulation suffisante dans un polymère qui, s'il n'était pas réticulé, serait en fait soluble dans la solution de la résine de polyester (A) dans le diluant (B). Lorsque l'insolubilité des microparticules leur est conférée par la réticulation, il est préférable que le degré de réticulation n'excède pas celui nécessaire pour rendre le polymère insoluble. L'insolubilité des microparticules dans la solution de résine de polyester (A) dans le diluant (B) peut être vérifiée au cours de l'essai décrit ci-dessous. Les microparticules sont agitées en quantité de 1 partie en poids pendant 30 minutes dans 100 parties en poids du diluant (B) et la suspension est ensuite centrifugée à 17.000 tours par minute pendant 30 minutes. Le liquide surnageant est décanté, puis le polymère résiduel est séché à

150°C pendant 30 minutes au terme desquelles son poids est comparé à celui des microparticules initialement utilisées. L'essai peut être difficile à réaliser lorsque le poids spécifique du diluant est voisin de celui des microparticules ou qui est supérieur, mais de tels diluants, tels que les solvants chlorés, ne sont normalement pas utilisés dans les compositions considérées. Lorsque le résultat de l'essai indique que les microparticules ont une insolubilité acceptable dans le diluant (B), il peut être admis que les particules sont au moins également insolubles en présence de la résine de polyester (A); la conduite de l'essai réellement avec la solution de résine de polyester (A) dans le diluant (B) conduirait à des difficultés pratiques.

Le polymère des microparticules peut appartenir à différentes espèces. Il peut être, par exemple, un polymère d'addition dérivant d'un ou plusieurs monomères à non-saturation éthylénique et en particulier il peut être un polymère ou copolymère d'un ou plusieurs esters alkyliques de l'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement en association avec d'autres monomères comme l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, le styrène, l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. Des esters acryliques et méthacryliques appropriés sont notamment le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle. Lorsqu'il est désiré qu'un tel polymère soit réticulé, cet état peut être atteint suivant deux procédés généraux, à savoir: premièrement, par addition aux monomères dont le polymère dérive d'une proportion mineure d'un monomère qui est polyfonctionnel à l'égard de la polymérisation, tel que le diméthacrylate de l'éthylèneglycol ou le divinylbenzène, ou deuxièmement, par incorporation à ces monomères de proportions mineures de deux autres monomères portant des paires de radicaux chimiques qui peuvent être amenés à réagir ensemble pendant ou après la polymérisation, comme des radicaux époxyde et carboxyle (par exemple comme dans le méthacrylate de glycidyle et l'acide méthacrylique), des radicaux anhydride et hydroxyle ou des radicaux isocyanate et hydroxyle. En variante, les microparticules peuvent être formées d'un polymère de condensation, par exemple un polyester préparé à partir de l'un quelconque des polyols et acides polycarboxyliques précités. En outre, ces polymères peuvent être réticulés, si la

chose est désirée, par incorporation de substances d'une fonctionnalité supérieure à deux au mélange de départ, bien que dans ce cas, en raison du spectre caractéristiquement large des espèces moléculaires formées par polymérisation de condensation, il puisse être difficile d'assurer que toutes les espèces sont en fait réticulées.

La composition chimique et le degré de réticulation du polymère des microparticules peuvent être tels que le polymère ait une température de transition entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux inférieure à la température ambiante, auquel cas les microparticules sont de caractère caoutchouteux mais, en variante, ils peuvent être tels que cette température de transition soit supérieure à la température ambiante, c'est-à-dire que les particules soient dures et vitreuses.

Comme déjà indiqué, il est nécessaire que les microparticules de polymère soient dispersées de façon stable dans la solution de la résine de polyester dans le diluant liquide pour la couche de fond. Par "dispersées de façon stable", il convient d'entendre que les particules sont empêchées de flocculer ou de s'agglutiner par un obstacle stérique autour des particules formé par les chaînes polymères qui sont solvatées par la solution et donc en configuration déployée. Sous ce rapport, par "solvatées", il convient d'entendre que les chaînes polymères en question, si elles étaient des molécules indépendantes, seraient, en fait solubles dans la solution de la résine de polyester, mais comme ces chaînes sont, en fait, attachées aux microparticules en un ou plusieurs points de leur longueur, l'obstacle stérique reste attaché de manière permanente aux particules. Il convient de noter que les chaînes polymères stabilisantes à utiliser dans chaque cas particulier doivent être choisies d'après la nature du diluant liquide et de la résine de polyester filmogène concernés. En termes généraux, il faut donc que les chaînes aient un degré de polarité semblable à celui du diluant et de la résine filmogène de sorte que la combinaison de ces derniers soit naturellement un solvant du polymère dont les chaînes sont composées. Du fait que dans les systèmes de finition en deux couches pour automobiles que l'invention concerne principalement, le diluant liquide a traditionnellement une polarité relativement élevée (parce qu'il contient, par exemple, une proportion sensible d'ester et de cétone qui sont des solvants forts), il s'ensuit que les

chaînes stabilisant les microparticules doivent habituellement avoir une constitution telle qu'elles soient naturellement solubles dans un liquide de ce genre.

Le mode d'ancrage des chaînes stabilisantes aux
5 microparticules est avantageusement discuté à propos des procédés de préparation de ces particules, comme précisé ci-après.

Les microparticules de polymère peuvent être produites de différentes façons. De préférence, elles sont produites par un procédé de polymérisation en dispersion des monomères dans
10 un liquide organique dans lequel le polymère résultant est insoluble, en présence d'un stabilisant stérique pour les particules. Des procédés de polymérisation en dispersion convenables sont classiques et abondamment décrits dans la littérature. Dès
15 lors, dans la mesure où la polymérisation en dispersion de monomères à non-saturation éthylénique, tels que les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique, les esters vinyliques et le styrène ou ses dérivés, est concernée, le mode opératoire est fondamentalement celui de la polymérisation des monomères dans un
20 liquide inerte dans lequel les monomères sont solubles, mais le polymère résultant est insoluble en présence, à l'état dissous dans le liquide, d'un agent stabilisant amphiphatique ou d'un précurseur polymère qui, par copolymérisation ou greffage avec une fraction des monomères peut donner naissance in situ à un tel agent stabilisant. On peut se référer, par exemple, aux
25 brevets anglais n° 941.305, 1.052.241, 1.122.397 et 1.231.614 pour une description générale des principes mis en jeu, de même qu'à "Dispersion Polymerization in Organic Media", K.E.J. Barrett (John Wiley and Sons, 1975). Des monomères à non-saturation éthylénique qui conviennent sont notamment le méthacrylate de
30 méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le styrène et le vinyltoluène. La production spécifique de dispersions de particules de polymère d'addition réticulé peut être exécutée
35 par incorporation aux monomères choisis de paires de monomères contenant (en plus des radicaux non saturés polymérisables), des radicaux capables de participer à une réaction chimique mutuelle, par exemple les radicaux époxyde et carboxyle contenus dans le méthacrylate de glycidyle et l'acide méthacrylique. Les
40 procédés décrits, en particulier dans les brevets anglais

n° 1.095.288 et 1.156.012, par exemple, conduisent à des particules dans lesquelles sont contenus de tels radicaux complémentaires qui, bien que n'ayant pas réagi entre eux à ce stade, peuvent être amenés à réagir les uns sur les autres pour former des
5 réticulations à la faveur d'un chauffage ultérieur de la dispersion à une température élevée convenable. Des polymères d'addition réticulés peuvent être préparés en dispersion aussi par incorporation aux monomères subissant la polymérisation en dispersion d'une proportion mineure d'un monomère qui est difonctionnel à l'égard de la polymérisation, comme le diméthacrylate
10 de l'éthylèneglycol ou le divinylbenzène.

Parmi les monomères non saturés précités, le méthacrylate de méthyle est un composé approprié lorsqu'il est désirable que les microparticules de polymère aient une température
15 de transition vitreuse caoutchouteuse élevée. Lorsque ces particules doivent avoir une température de transition vitreuse caoutchouteuse peu élevée, l'acrylate d'éthyle ou l'acétate de vinyle conviennent, mais en variante, il peut être plus favorable de copolymériser le méthacrylate de méthyle avec des proportions mineures de monomères "plastifiants" comme l'acrylate de
20 butyle ou le méthacrylate de butyle. Les proportions de ces monomères "plastifiants" qui sont utilisées peuvent toutefois devoir être limitées parce qu'on est exposé sinon au risque que le copolymère résultant soit trop soluble, même dans des diluants
25 hydrocarbonés peu polaires, pour qu'il se forme une dispersion stable de microparticules. Lorsque l'acrylate de butyle est le monomère plastifiant, par exemple une proportion de 15% de l'ensemble des monomères ne peut être excédée. Certains autres monomères plastifiants, comme l'acrylate de 2-éthoxyéthyle et
30 le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, peuvent être utilisés en proportion plus élevée, si la chose est désirée, mais ces monomères ne sont pas aussi faciles à obtenir que les esters alkyliques inférieurs correspondants. De faibles proportions de comonomères comprenant des radicaux carboxyle, par exemple d'acide
35 acrylique ou méthacrylique, peuvent être incorporées (lorsque les microparticules doivent être réticulées, ces proportions doivent être supérieures à celles choisies pour assurer la réticulation par réaction avec un monomère coréactif, comme le méthacrylate de glycidyle). Réciproquement, des proportions faibles (en supplément) d'un époxyde monomère, comme le méthacry-
40

late de glycidyle, peuvent être incorporées. D'autres monomères fonctionnels, comme l'acrylate d'hydroxyéthyle ou l'acrylamide, peuvent aussi être incorporés en proportions mineures aux monomères dont les microparticules doivent être formées.

5 La production de dispersions de polymères de condensation est décrite, par exemple, dans les brevets anglais n° 1.373.531, 1.403.794 et 1.419.199 qui détaillent aussi des procédés permettant d'obtenir des particules de polymère réticulé. Les principes généraux mis en jeu sont les mêmes que ceux
10 indiqués ci-dessus à propos de dispersions de polymères d'addition, mais avec une différence de détail résultant du caractère communément plus polaire des monomères ou composés de départ dont dérivent les polymères de condensation. La différence est nommément que les monomères en question sont habituellement in-
15 solubles dans le liquide inerte dans lequel la polymérisation doit être exécutée. Par conséquent, le premier stade de la polymérisation en dispersion des monomères consiste à les amener à l'état de dispersion colloïdale sous forme de particules solides ou liquides dans le liquide inerte. Au second stade, la po-
20 lymérisation des monomères progresse dans ces mêmes particules. Un agent stabilisant amphipathique est nécessaire à chaque stade, premièrement pour stabiliser les particules de monomère et deuxièmement pour stabiliser les particules de polymère formé, mais dans des conditions appropriées, il est possible de trouver
25 un stabilisant unique qui assure ces deux fonctions. L'agent stabilisant amphipathique formé au préalable utilisé dans ce procédé peut être remplacé par un précurseur polymère convenable qui, par copolymérisation ou greffage avec une fraction des monomères en cours de polymérisation, peut donner naissance à un tel
30 agent stabilisant in situ. On peut se référer à ce propos à la demande de brevet anglais n° 19 487/76.

Des monomères de départ convenables pour la préparation des microparticules de polymère de condensation sont des monomères classiques pour la préparation de ces polymères par
35 polymérisation en phase fondue ou en solution. Par exemple, des monomères convenables pour des microparticules de polyester sont les polyols et acides polycarboxyliques indiqués ci-dessus à propos de la résine de polyester filmogène (A). Dans le cas de microparticules de polyamide, des monomères de départ convenables
40 sont des aminoacides comme l'acide 6-aminocaproïque ou l'acide

11-aminoundécanoïque, de même que les lactames correspondants, et/ou des polyamines comme l'éthylènediamine, la propylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine ou le tris(aminoéthyl)méthane conjointement avec les acides polycarboxyliques précités. Il est évident que dans le cas des microparticules tant de polyester que de polyamide, le mélange à polymériser doit comprendre en une certaine proportion un monomère de départ d'une fonctionnalité supérieure à deux lorsqu'il est désiré que les microparticules soient réticulées.

Dans tous les procédés de polymérisation en dispersion décrits ci-dessus, l'agent stabilisant stérique amphipathique est une substance dont la molécule comprend un constituant polymère qui est solvatable par le liquide dans lequel la dispersion est formée et un autre constituant qui est relativement non solvatable par ce liquide et capable de s'associer aux particules de polymère qui se forment. Un tel agent stabilisant doit être soluble dans l'ensemble dans le liquide de la dispersion, mais la solution résultante comprend habituellement tant des molécules distinctes que des agrégats micellaires de molécules en équilibre les unes avec les autres. L'agent stabilisant préféré aux fins de l'invention est un copolymère séquencé ou greffé comprenant des constituants polymères de deux types dont l'un, comme indiqué ci-dessus, consiste en chaînes polymères qui sont solvatables par le liquide de la dispersion et dont l'autre consiste en chaînes polymères d'une polarité différente de celle du premier polymère et dès lors non solvatables par ce liquide et capables de s'ancrer aux microparticules de polymère. Un agent stabilisant d'une forme particulièrement utile est un copolymère greffé comprenant un squelette polymère qui est le constituant non solvatable ou d'ancrage et un certain nombre de chaînes polymères solvatables pendantes portées par le squelette. Des exemples spécifiques de ces copolymères greffés sont ceux dont le squelette est une chaîne polymère acrylique dérivant principalement du méthacrylate de méthyle et les chaînes pendantes sont des restes d'acide poly(12-hydroxystéarique) qui sont aisément solvatables par un hydroxycarbure aliphatique. Ces copolymères peuvent être préparés, par exemple, par réaction préalable de l'acide poly(12-hydroxystéarique) avec l'acrylate de glycidyle ou le méthacrylate de glycidyle, de façon que le radical carboxyle ter-

5 minal de la chaîne polymère soit converti en un ester contenant un groupement non saturé copolymérisable, puis par copolymérisation avec du méthacrylate de méthyle, éventuellement en présence de proportions mineures d'autres monomères copolymérisables. Au moyen d'acide acrylique ou méthacrylique, comme comonomère mineur de ce genre, il est possible d'introduire dans la chaîne formant le squelette du polymère greffé des radicaux carboxyle conduisant à des résultats favorables dus au squelette ainsi rendu plus polaire que s'il était formé uniquement d'unités de méthacrylate de méthyle. Cette augmentation de la polarité rend le squelette encore moins solvatable par un diluant non polaire tel qu'un hydrocarbure aliphatique et améliore, par conséquent, la force avec laquelle il s'ancre aux particules.

15 Bien qu'il soit préférable de préparer les microparticules de polymère par les procédés de polymérisation en dispersion décrits ci-dessus, il peut être nécessaire de soumettre les particules résultantes à un traitement supplémentaire les rendant propres à l'incorporation aux compositions de l'invention. Cette nécessité peut avoir l'origine indiquée ci-après. Les liquides inertes les plus favorables pour la conduite des polymérisations en dispersion sont les liquides à faible polarité, comme les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, de même que leurs mélanges; il en est ainsi parce que ces liquides sont des non-solvants de la plupart des polymères, indépendamment du fait que 25 ceux-ci sont des polymères d'addition ou de condensation et, par conséquent, permettent le choix le plus étendu pour la constitution du polymère ou copolymère en fonction des propriétés que les microparticules doivent avoir. Cependant, il résulte évidemment des indications ci-dessus que les agents stabilisants stériques qui conviennent pour stabiliser les microparticules dans un milieu liquide simple à basse polarité peuvent ne plus les stabiliser efficacement lorsqu'elles sont transférées dans la solution de résine de polyester filmogène (A) dans le diluant liquide (B). Un facteur important est que le diluant liquide (B) est susceptible d'être un liquide relativement très polaire pour la préparation de peintures pour automobiles et un autre facteur probablement plus important est que les molécules de polyester (A) entrent alors en compétition avec les chaînes de l'agent stabilisant pour la solvation par le diluant. La conséquence est que 40 le transfert des microparticules dans le nouveau milieu provoque

leur déstabilisation et leur floculation.

Par conséquent, suivant une particularité préférée de l'invention, les microparticules qui ont été obtenues par un procédé de polymérisation en dispersion sont associées, en outre, à un polymère qui est soluble dans le liquide organique volatil qui est le constituant (B) de la composition pour couche de fond et aussi compatible avec la résine de polyester filmogène qui est le constituant (A). Ce polymère supplémentaire, appelé ci-après polymère "auxiliaire", est essentiellement non réticulé. Il semble que lorsque les microparticules auxquelles il est associé, sont introduites dans le milieu plus hautement polaire de la solution de résine de polyester filmogène (A) dans le liquide organique (B), les chaînes du polymère auxiliaire se solvatent et reprennent au moins pour partie au stabilisant amphipathique initial la fonction de maintenir les microparticules à l'état défloculé et dispersé. La validité de l'invention n'est cependant nullement limitée par celle de cette hypothèse. Les microparticules sont le plus avantageusement amenées en association avec le polymère auxiliaire par exécution, immédiatement après la polymérisation en dispersion, de la polymérisation du monomère supplémentaire dont le polymère auxiliaire doit dériver dans le milieu liquide inerte initial et en présence de l'agent stabilisant initial.

De manière générale, le polymère auxiliaire doit avoir une composition le rendant compatible avec la résine de polyester filmogène (A). Le ou les monomères dont le polymère auxiliaire doit dériver doivent être choisis compte tenu de ce critère, comme il est évident pour le spécialiste.

Lors de l'introduction des microparticules ainsi traitées dans la solution de résine de polyester (A) dans le liquide (B), une partie du polymère auxiliaire peut se dissoudre dans ce milieu plus polaire, mais il semble qu'en une proportion sensible, les chaînes du polymère auxiliaire restent attachées aux microparticules (bien qu'à présent solvatées par le milieu), par exemple du fait qu'elles se sont enchevêtrées dans les chaînes du polymère des microparticules pendant leur formation ou en conséquence d'un greffage réel sur ces chaînes. Si la chose est désirée, la stabilité des microparticules traitées dans le milieu plus polaire peut être accentuée par établissement de liaisons covalentes entre les chaînes du polymère auxiliaire et

celles des microparticules. Ce résultat peut être obtenu, par exemple, par incorporation d'un acide carboxylique non saturé aux monomères dont le polymère auxiliaire dérive. Les radicaux carboxyle ainsi introduits sont capables de réagir avec des radicaux époxyle contenus dans le polymère des microparticules en raison de l'utilisation d'un léger excès de ces derniers radicaux aux fins de réticuler ce polymère par réaction avec les radicaux carboxyle de la manière décrite ci-dessus.

L'incorporation des microparticules obtenues par polymérisation en dispersion dans la composition de revêtement peut être effectuée par mélange de la dispersion des microparticules (traitées ou non à l'aide du polymère auxiliaire) avec une solution de la résine de polyester filmogène (A) dans un diluant convenable (B). Une autre ressource consiste à séparer les microparticules de la dispersion dans laquelle elles ont été formées, par exemple par centrifugation, filtration ou séchage par pulvérisation, puis à mélanger les microparticules avec une solution d'une résine de polyester (A) dans un diluant (B), comme ci-dessus.

Les microparticules de polymère peuvent être produites, par exemple par polymérisation en émulsion aqueuse de monomères non saturés appropriés suivant des procédés connus plutôt que par des procédés de polymérisation en dispersion. Les microparticules sont alors obtenues sous forme d'une dispersion stabilisée par des décharges dont les particules elles-mêmes peuvent être séparées, par exemple par séchage par pulvérisation. Pour l'incorporation à la composition de revêtement, les microparticules sont alors redispersées dans la solution de la résine de polyester filmogène dans le diluant, de préférence suivant des modes opératoires soumettant le mélange à un cisaillement intense, par exemple par passage au malaxeur ou au broyeur à trois cylindres, comme pour la dispersion d'un pigment. Par analogie encore avec la dispersion d'un pigment, la stabilité stérique requise des microparticules peut être conférée simplement en conséquence d'une tendance naturelle de la résine de polyester filmogène (par définition solvatée par le diluant) à s'associer aux particules, par exemple par interaction de radicaux polaires contenus dans la résine de polyester et dans les microparticules respectivement. Pour produire des microparticules par polymérisation en émulsion aqueuse, certains composés non saturés difonctionnels peuvent

être incorporés aux monomères en cours de polymérisation pour donner naissance à un polymère réticulé qui est insoluble dans la solution de résine de polyester filmogène (A) dans le diluant (B) quelle qu'en soit la nature. Dans ce cas à nouveau, comme pour les microparticules obtenues par polymérisation en dispersion, il peut être désirable de poursuivre la polymérisation en émulsion avec une seconde alimentation de monomère qui ne comprend pas de composé difonctionnel (ou réticulant) et qui donne naissance à un polymère qui est compatible avec la solution de résine de polyester (A) dans le diluant (B), c'est-à-dire d'associer aux microparticules un polymère auxiliaire ayant la même fonction que celle indiquée précédemment.

Comme déjà indiqué, les microparticules de polymère (C) sont contenues dans les compositions utilisées suivant l'invention en une quantité d'au moins 3% du poids cumulé de la résine de polyester filmogène (A) et des microparticules.

Aux fins de cette définition, par "microparticules de polymère", il convient d'entendre, lors de l'utilisation d'un polymère auxiliaire, les microparticules proprement dites avec la fraction du polymère auxiliaire qui y est associée et qui ne peut s'en détacher par dissolution dans le diluant (B) dans les conditions de l'essai d'insolubilité décrit précédemment. Lorsque les compositions doivent servir à former des couches de finition (plutôt que des couches de fond mentionnée ci-après), la quantité de microparticules de polymère incorporée est de préférence de 3 à 30% du poids cumulé de la résine de polyester filmogène et des microparticules.

Les compositions utilisées dans le procédé de l'invention peuvent comprendre en plus de la résine de polyester (A), du diluant (B) et des microparticules de polymère (C), des pigments d'usage courant dans le domaine des revêtements. Ces pigments peuvent avoir une granulométrie de 1 à 50 microns et peuvent être de caractère inorganique, comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, le chromate de plomb ou le noir de carbone, ou de caractère organique comme le bleu de phtalocyanine, le vert de phtalocyanine, le violet de carbazole, le jaune d'anthrapyrimidine, le jaune de flavanthrone, le jaune d'isoindoline, le bleu d'indenthron, le violet de quinacridone et le rouge de pérylène. Un intérêt particulier est offert dans le cadre de l'invention par les pigments métalliques consistant

en paillettes plates d'aluminium, de cuivre, d'étain, de nickel ou d'acier inoxydable, au moyen desquels il est possible d'obtenir des finitions métallisées chatoyantes réalisant un effet de réflexion différentielle de la lumière suivant l'angle d'observation. L'un ou l'autre des pigments ci-dessus peut être contenu dans les compositions de l'invention en proportion de 2 à 50% du poids cumulé de toutes les substances filmogènes. Par "pigments", il convient d'entendre également les charges et diluants classiques, comme le talc ou le kaolin.

Ces pigments, qu'ils soient métalliques ou non, peuvent être incorporés aux compositions à l'aide des agents dispersants connus, comme un polymère acrylique, qui sont compatibles avec la résine de polyester (A).

Si la chose est désirée, les compositions peuvent comprendre en outre d'autres additifs connus, comme des modificateurs de la viscosité tels que la bentone ou l'acétobutyrate de cellulose.

Comme déjà indiqué, la composition peut comprendre de plus un agent de réticulation qui provoque ou favorise le durcissement de la résine de polyester (A). Des agents de réticulation appropriés sont notamment les diisocyanates, les diépoxydes et spécialement les résines aminoplastes, c'est-à-dire les produits de condensation du formaldéhyde avec des composés azotés tels que l'urée, la mélamine, la thiourée ou la benzoguanamine, de même que les éthers alkyliques inférieurs de ces produits de condensation dont les radicaux alkyle comptent 1 à 4 atomes de carbone. Les produits de condensation de mélamine et de formaldéhyde dont les radicaux méthylol sont éthérifiés en proportion sensible par le butanol conviennent particulièrement. Le rapport de l'agent de réticulation au polymère acrylique ou autre réticulable de la composition peut varier dans un domaine étendu, mais généralement un rapport pondéral du polymère à l'agent de réticulation de 50:50 à 90:10 est satisfaisant. Les proportions précises utilisées dépendent des propriétés que doit avoir le film final, mais un intervalle préféré du rapport pondéral du polymère à l'agent de réticulation offrant un bon équilibre des propriétés s'étend de 60:40 à 85:15.

La composition peut également comprendre un catalyseur approprié pour la réticulation, par exemple un composé à réaction acide comme le maléate de butyle acide, le phosphate de

butyle acide ou l'acide p-toluènesulfonique. En variante, l'effet catalytique requis peut être exercé par des radicaux carboxyle contenus dans la résine de polyester filmogène (A).

5 Après l'application en pulvérisation de la composition de revêtement sur la surface du substrat et évaporation du diluant liquide volatil pour la formation d'un film de polymère sur la surface, la résine de polyester (A) peut être durcie par oxydation au contact de l'atmosphère ou bien mise à réagir avec
10 un agent de réticulation en présence, suivant les besoins. Si la chose est désirée, ce durcissement peut être favorisé par un chauffage du revêtement, par exemple jusqu'à une température de 160°C.

15 Tout procédé connu de pulvérisation convient pour appliquer la composition, par exemple la pulvérisation à l'air comprimé, la pulvérisation par champ électrostatique, la pulvérisation à chaud et la pulvérisation sans air, tant à la main qu'automatiquement. Ces conditions d'application conduisent à des revêtements ayant un lustre excellent et offrant sur les revêtements obtenus de façon classique différents avantages pour
20 ce qui est de la réduction d'un écoulement excessif à l'application, en particulier aux arêtes et angles vifs d'un substrat de forme compliquée, ou de l'oblitération des rayures dans la surface à recouvrir. Des films d'une épaisseur atteignant 101,6 microns à l'état sec peuvent être appliqués sans aucune tendan-
25 ce aux coulures en nappe ni au "cisaillement" du pigment métallique éventuellement présent.

30 En variante, le procédé de l'invention peut être modifié en un procédé à deux couches, appelé d'habitude "procédé avec couche de fond et couche de finition limpide" offrant un intérêt spécial pour la réalisation de finitions métallisées chatoyantes précitées, auquel cas on applique d'abord sur la surface du substrat une couche de fond contenant le pigment métallique et conçue pour exercer l'effet de "chatoiement" maximum, puis on applique par-dessus la couche de fond une couche de finition
35 non pigmentée qui confère un lustre élevé sans aucunement modifier les propriétés de la couche de fond. Le procédé de l'invention tel qu'il est défini ci-dessus et suivant lequel on utilise un pigment métallique offre un intérêt particulier pour constituer une telle couche de fond dans un tel procédé d'appli-
40 cation.

Suivant un autre aspect, l'invention a donc pour objet un procédé pour produire un revêtement en plusieurs couches sur la surface d'un substrat, suivant lequel, par stades :

- (1) on applique par pulvérisation sur la surface une couche de fond comprenant:
 - (A) une résine de polyester filmogène comme défini ci-dessus;
 - (B) un diluant liquide organique volatil dans lequel la résine de polyester (A) est dissoute;
 - (C) des microparticules de polymère, comme défini ci-dessus, qui sont insolubles et dispersées de façon stable dans la solution de la résine de polyester filmogène dans le diluant liquide, en une quantité d'au moins 10% du poids cumulé de la résine de polyester filmogène et des microparticules;
 - (D) des particules pigmentaires également dispersées dans la solution de résine de polyester filmogène dans le diluant liquide;
- (2) on forme un film de polymère sur la surface au départ de la composition appliquée au stade (1);
- (3) on applique sur le film de couche de fond résultant une composition pour couche de finition transparente comprenant:
 - (E) un polymère filmogène;
 - (F) un véhicule liquide volatil pour le polymère (E);
- (4) on forme un second film de polymère sur le film de couche de fond à partir de la composition appliquée au stade (3).

Les résines de polyester (A), les diluants (B) et les microparticules de polymère (C) convenant pour le procédé ci-dessus sont tels que décrits plus haut. Les particules pigmentaires (D) peuvent être l'une quelconque de celles déjà décrites, mais comme indiqué, le procédé offre un intérêt particulier pour les pigments métalliques. Il convient de noter qu'une proportion maximum plus élevée des microparticules est à envisager pour ce procédé que pour le procédé décrit précédemment. Cette indication tient également compte du fait que dans une composition pour couche de fond, spécialement contenant un pigment métallique, il est nécessaire de maîtriser l'écoulement de la matière pendant l'application relativement davantage qu'avec une composition devant former une couche de finition. De préférence, la quantité de microparticules utilisée est de 10 à 30% du poids

cumulé de la résine de polyester filmogène (A) et des microparticules.

Si la chose est désirée, la composition pour couche de fond peut comprendre, en outre, d'autres additifs connus, par exemple des modificateurs de la viscosité, comme de la bentone ou de l'acétobutyrate de cellulose.

Le polymère (E) de la composition pour couche de finition utilisé au stade (3) du procédé peut être de manière générale tout polymère filmogène approprié. Ainsi, il peut être une résine de polyester filmogène de l'un quelconque des types déjà indiqués, auquel cas la composition pour couche de finition peut contenir en outre un agent de réticulation. En variante, le polymère (E) peut être l'un ou l'autre des polymères filmogènes acryliques connus dérivant principalement d'esters de l'acide acrylique ou méthacrylique. Ces polymères peuvent être de type thermoplastique, auquel cas le stade (4) de formation du second film de polymère peut n'exiger qu'une évaporation du véhicule liquide volatil, mais en variante ils peuvent être du type thermodurcissable exigeant l'appoint d'un agent de réticulation du même genre que ceux déjà décrits à propos des résines de polyester et peuvent aussi exiger un apport de chaleur au stade (4). Au contraire de la résine de polyester de la composition pour couche de fond, le polymère (E) de la composition pour couche de finition peut se trouver en solution ou en dispersion stable dans le véhicule liquide volatil (F) de la composition.

Par conséquent, le véhicule liquide (F) peut être un solvant ou un non-solvant du polymère de la couche de finition. Lorsque ce liquide doit être un solvant, il peut être l'un quelconque des liquides organiques volatils, éventuellement en mélange, mentionnés ci-dessus comme convenant pour une composition contenant la résine de polyester. Lorsque le liquide doit être un non-solvant, il tend à avoir une polarité relativement plus faible que le premier et peut consister en un ou plusieurs hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane, l'heptane ou une fraction du pétrole à faible teneur en composés aromatiques, éventuellement en mélange avec des liquides à haute polarité tels que définis ci-dessus, à la condition que le mélange complet soit un non-solvant du polymère de la couche de finition.

Lorsque la composition pour couche de finition est

une dispersion de polymère, celle-ci est généralement une dispersion stabilisée par effet stérique dans laquelle les particules du polymère sont stabilisées par des copolymères séquencés ou greffés dont un constituant polymère n'est pas solvatable par le liquide et est associé au polymère dispersé. Les principes classiques suivant lesquels ces dispersions peuvent être préparées ont été indiqués ci-dessus à propos de la production des microparticules de la composition pour couche de fond.

La composition pour couche de finition peut parfois contenir tant du polymère en solution que du polymère en dispersion. Le polymère soluble peut être un polymère formé au préalable d'une constitution en monomère différente de celle du polymère dispersé qui, au contraire de ce dernier, est soluble dans le véhicule (F) et est ajouté à l'état de solution dans ce liquide à la dispersion. Il peut, en variante, apparaître pendant la formation du polymère dispersé en conséquence d'une polymérisation préférentielle de certains des monomères en présence. En outre, il peut être un polymère qui est initialement formé en dispersion mais qui, au contraire, de l'agent filmogène principal, passe en solution lorsque la phase liquide continue de la dispersion est additionnée d'autres liquides dont le pouvoir solvant est plus fort que celui de la phase liquide pendant la préparation d'une peinture ayant les propriétés d'application requises.

Habituellement, la composition pour couche de finition doit être sensiblement incolore afin que l'effet de pigmentation de la couche de fond ne soit pas significativement modifié, mais parfois il peut être désirable de conférer une teinte transparente à la composition pour couche de finition.

Au premier stade des opérations du procédé, la composition pour couche de fond est appliquée sur la surface du substrat, qui peut avoir reçu au préalable une couche d'ancrage ou subi tout autre traitement classique. Les substrats d'un intérêt principal dans le domaine de l'invention sont les métaux, comme l'acier ou l'aluminium, qui sont d'usage courant pour la fabrication des carrosseries d'automobiles, mais d'autres matières, comme le verre, les céramiques, le bois et même les matières plastiques, peuvent être utilisées à la condition de résister aux températures auxquelles la cuisson finale du revêtement en plusieurs couches est exécutée. Après l'application de la composi-

tion pour couche de fond, un film de polymère est formé à partir de celle-ci sur la surface du substrat. Si la chose est désirée, l'opération peut être effectuée par exposition du substrat et de la couche appliquée à la chaleur pour la volatilisation du diluant liquide organique et il entre dans le cadre de l'invention de choisir une température de chauffage suffisante pour réticuler le film de couche de fond lorsque le durcissement de la résine de polyester doit être exécuté ainsi. Cependant, un avantage particulier de l'invention est qu'il suffit d'un bref séchage à la température ambiante ou à peu près, c'est-à-dire sans durcissement de la résine de polyester, pour assurer que la composition pour couche de finition puisse être appliquée sur le film de couche de fond sans qu'il n'y ait aucune tendance de la couche de fond à se mélanger ou se dissoudre d'une manière qui puisse gêner la bonne orientation des pigments métalliques, de sorte que l'effet de chatoiement optimum est réalisé. Normalement, un temps de séchage de 1 à 5 minutes à une température de 15 à 30°C suffit pour empêcher le mélange des deux couches. Simultanément, le film de couche de fond est convenablement mouillé par la composition pour couche de finition, de sorte que l'adhérence entre les couches est satisfaisante.

Après l'application de la composition pour couche de finition sur le film de couche de fond, le substrat revêtu est soumis à un durcissement au cours duquel la couche de finition et éventuellement la couche de fond aussi sont réticulées par le ou les agents de réticulation en présence, suivant les besoins. Ce durcissement est effectué à une température élevée comme d'habitude pour les compositions de revêtement thermodurcissables, habituellement à une température de 100 à 140°C mais, si la chose est désirée, à une température plus basse à la condition que le système de réticulation soit suffisamment réactif.

La composition pour couche de fond peut être appliquée sur le substrat suivant l'une quelconque des techniques de pulvérisation décrites ci-dessus. La composition pour couche de finition peut être appliquée ensuite suivant l'une ou l'autre technique, par exemple au pinceau ou par pulvérisation, en immersion ou à l'écoulement, mais l'application en pulvérisation est préférable à nouveau parce qu'elle conduit aux meilleurs résultats pour ce qui est du lustre de la finition.

Une composition pour couche de fond contenant tant une résine de

polyester que des microparticules de polymère améliore notablement la maîtrise de l'orientation des pigments métalliques dans les conditions de l'application par pulvérisation, ce qui permet de réaliser un meilleur "chatolement".

- 5 L'invention est illustrée sans être limitée par les exemples suivants, dans lesquels les parties et pourcentages sont en poids.

EXEMPLE 1.-

- 10 (A) Composition de finition à la résine alkyde contenant des microparticules de polymère

(1) Préparation des microparticules de polymère

On introduit les constituants ci-après dans un récipient muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur à reflux:

15	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
	Hydrocarbure aliphatique (intervalle d'ébullition 140 à 156°C; teneur nulle en composés aromatiques)	20,016
	Méthacrylate de méthyle	1,776
	Acide méthacrylique	0,036
20	Azodiisobutyronitrile	0,140
	Copolymère greffé stabilisant (solution à 33% comme décrit ci-après)	0,662

- 25 On purge le récipient et son contenu au moyen d'un gaz inerte, puis on porte la température à 100°C et on la maintient à cette valeur pendant 1 heure pour obtenir des germes de polymère dispersé. On mélange au préalable les constituants ci-après et on introduit le mélange alors dans le récipient à un débit uniforme pendant 6 heures en poursuivant l'agitation et le chauffage à 100°C.

30	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
	Méthacrylate de méthyle	32,459
	Méthacrylate de glycidyle	0,331
	Acide méthacrylique	0,331
	Azodiisobutyronitrile	0,203
35	Diméthylaminoéthanol	0,070
	Solution de copolymère greffé stabilisant (comme décrit ci-après)	6,810
	Hydrocarbure aliphatique (intervalle d'ébullition 140 à 156°C)	33,166
40		<hr/> 100,000

On maintient le contenu du récipient à 100°C pendant encore 3 heures pour assurer la conversion complète des monomères en une fine dispersion contenant des microparticules de gel de polymère insoluble (21 à 22% de la dispersion complète) ainsi que des particules polymères non réticulées (23% de la dispersion complète).

On obtient comme décrit ci-après le copolymère greffé stabilisant utilisé pour les opérations ci-dessus. On soumet de l'acide 12-hydroxystéarique à l'autocondensation jusqu'à un indice d'acide d'environ 31 à 34 mg KOH/g (correspondant à un poids moléculaire de 1.650 à 1.800), puis on le fait réagir avec une quantité équivalente de méthacrylate de glycidyle. On copolymérise l'ester non saturé résultant dans un rapport pondéral de 2:1 avec un mélange de méthacrylate de méthyle et d'acide acrylique dans le rapport 95:5.

(2) Modification des microparticules au moyen d'un polymère auxiliaire

On introduit dans un récipient muni des accessoires indiqués au stade (a), 63,853 parties de la dispersion obtenue au stade (a) ci-dessus. On chauffe la dispersion à 115°C et on purge le récipient au moyen d'un gaz inerte. On mélange au préalable les constituants ci-après et on ajoute le mélange à une allure constante en 3 heures au contenu agité du récipient, la température étant maintenue à 115°C.

25	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
	Méthacrylate de méthyle	3,342
	Acrylate d'hydroxyéthyle	1,906
	Acide méthacrylique	0,496
	Acrylate de butyle	3,691
30	Acrylate de 2-éthylhexyle	3,812
	Styrène	5,712
	Azodiisobutyronitrile	0,906
	Octylmercaptan primaire	0,847
	Solution de copolymère greffé stabilisant	1,495
35	(comme décrit au stade (a))	

Au terme de l'addition, on maintient le contenu du récipient à 115°C pendant encore 2 heures pour assurer la conversion complète des monomères et on ajoute finalement 13,940 parties d'acétate de butyle de manière à porter le mélange complet à 100,000 parties. La dispersion résultante a une teneur totale en solides filmogènes de 45 à 46% et une teneur en microparticu-

les de polymère gélifié insoluble de 27,0 à 27,5%

(3) Préparation du pigment broyé en pâte

On broie ensemble les constituants ci-après dans un broyeur à boulets:

5	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
	Pigment de dioxyde de titane	7,8
	Pigment de chrome moyen	27,8
	Pigment de chrome écarlate	18,1
	Résine dispersante (solution à 49% de solides dans le xylène)	29,6
10	Xylène	16,7

(4) Préparation de la composition de finition

On mélange les constituants suivants:

	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
15	Pigment broyé en pâte (décrit en(3) ci-dessus)	150,34
	Résine mélamine-formaldéhyde (solution à 62% de solides dans le butanol)	63,52
	Solution de résine alkyde (comme décrit ci-après)	133,43
	Dispersion de microparticules de polymère (comme décrit en (2) ci-dessus)	35,46
20	Dipentène	24,00
	Acétate de butyle	8,00
	Xylène	51,00

La solution de résine alkyde du mélange ci-dessus est une solution à 63% de solides dans le xylène d'une résine d'une longueur en huile de 34% obtenue par condensation d'huile de coprah, de triméthylolpropane, de glycérol, d'acide benzoïque et d'anhydride phtalique dans des proportions molaires de 0,806 : 3,273 : 0,192 : 0,581 : 3,906, respectivement.

30 (B) Composition de finition à la résine alkyde exempte de microparticules de polymère

On mélange les constituants suivants:

	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
	Pigment broyé en pâte (décrit en A(3) ci-dessus)	150,34
35	Résine mélamine-formaldéhyde (solution à 62% de solides dans le butanol)	63,52
	Solution de résine alkyde (comme décrit en A(4) ci-dessus)	157,58
	Dipentène	24,00
40	Acétate de butyle	8,00

Xylène

51,00

(C) Application des compositions

On applique les compositions préparées comme décrit en (A) et (B) ci-dessus par pulvérisation sur des panneaux en acier portant une couche d'ancrage et disposés verticalement, dans lesquels sont poinçonnés des trous d'un diamètre de 6,35 mm à distance de 25,4 mm, de façon que l'épaisseur de couche augmente progressivement du haut jusqu'au bas des panneaux. On laisse évaporer les couches déposées pendant 45 minutes, puis on les cuit à l'étuve à 130°C pendant 10 minutes.

On estime alors la première épaisseur de couche pour laquelle les revêtements forment des coulures en nappe aux bords des trous. Pour la composition (A) contenant les microparticules de polymère, l'épaisseur minimale appliquée est de 96,5 microns et pour la composition (B) exempte des microparticules, cette épaisseur n'est que de 61,0 microns.

EXEMPLE 2.-

Procédé avec couche de fond et couche de finition limpide dont la couche de fond contient des microparticules de polymère

20 (A) Préparation de la composition pour couche de fond

On mélange les constituants suivants:

	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
	Résine mélamine-formaldéhyde (solution à 67% dans le butanol)	38,00
25	Dispersion de microparticules de polymère (comme décrit dans l'exemple 1, partie A(2))	83,56
	Solution de résine alkyde (comme décrit ci-après)	26,64
	Dispersion de violet de carbazole (à 6,1% dans le xylène)	10,12
30	Dispersion de bleu de phtalocyanine (à 9,7% dans le xylène)	20,28
	Dispersion de noir de carbone (à 14,2% dans le xylène)	2,52
	Dispersion de paillettes d'aluminium (pâte à 35% dans le xylène)	81,04
35	Acétate de 2-éthoxyéthyle	50,64
	Acétate de butyle	35,00

La solution de résine alkyde utilisée dans le mélange ci-dessus est une solution à 70% de solides dans le xylène d'une résine formée par condensation d'huile de coprah, de tri-

méthylolpropane, de glycérol et d'anhydride phtalique dans les proportions molaires de 1,0 : 4,05 : 0,5 : 5,14, respectivement.

(B) Procédé d'application

On dilue 100 parties de la composition pour couche de fond préparée comme en (A) en y ajoutant 87 parties d'acétate de butyle pour atteindre une viscosité de 23,25 secondes dans une coupelle B3 norme B.S. à 25°C. On applique la peinture diluée en pulvérisation sur un panneau métallique portant une couche d'ancrage de manière à déposer un film d'une épaisseur de 20,3 microns après dissipation de tous les solvants. Après 2 minutes d'évaporation à la température ambiante, on applique sur les panneaux deux couches d'une composition thermodurcissable acrylique limpide en prévoyant une durée de 2 minutes d'évaporation entre les applications. L'épaisseur de la couche limpide sèche est de 63,5 microns. Après une évaporation finale de 10 minutes à la température ambiante, on cuit les panneaux portant les revêtements pendant 30 minutes à 127°C.

Les finitions résultantes ont un excellent aspect et présentent un effet de métallisation par l'aluminium uniforme sans trace de mouvement des paillettes métalliques (c'est-à-dire sans "cisaillement"). On n'observe pas de pénétration de la couche de finition limpide dans la couche de fond, de sorte que le lustre très élevé associé à la couche de finition limpide n'est pas dégradé par la couche de fond, tandis que l'adhérence entre les couches est excellente dans les panneaux cuits. Le revêtement a aussi une flexibilité et une résistance à l'humidité qui sont bonnes.

La composition acrylique pour la couche de finition limpide utilisée ci-dessus s'obtient à l'aide des constituants suivants:

	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
	Résine mélamine-formaldéhyde butylée (solution à 60% dans le butanol)	22,0
	Dipentène	9,5
35	Glycolate de butyle	4,5
	Butanol	2,5
	Solution à 2% d'huile de silicone	0,4
	Dispersion non aqueuse dans un mélange d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques d'une résine acrylique thermodurcissable à 42% de solides	50,0
40		

Solution d'une résine acrylique thermodurcissable dans un mélange de xylène et de butanol à 50% de solides 19,8

5 Cette composition a une viscosité de 60 secondes à 25°C dans une coupelle B3 suivant la norme B.S. 1733 : 1955.

EXEMPLE 3.-

10 On répète les opérations de l'exemple 2, mais en remplaçant les 26,64 parties de solution de résine alkyde par 31,07% d'une solution à 60% dans le xylène d'une résine alkyde obtenue par condensation d'acide azélaïque, d'anhydride phthalique, de triméthylolpropane et de néopentylglycol dans des proportions molaires de 0,346 : 0,654 : 0,369 : 0,777, respectivement.

EXEMPLE 4.-

15 Compositions de finition à la résine alkyde contenant des microparticules de polymère en différentes proportions pondérales

On prépare trois compositions numérotées I, II et III en mélangeant les constituants suivants dans les proportions précisées.

20	Constituant	I parties	II parties	III parties
	Résine mélamineformaldéhyde (solution à 62% de solides dans le butanol)	60,0	72,5	60,0
	Pigment broyé blanc contenant du TiO ₂	119,2	119,2	119,2
25	Solution de résine alkyde (comme décrit dans l'exemple 2)	143,1	107,9	128,2
	Solution d'huile de silicone à 2%	1,2	1,2	1,2
	Isobutanol	8,0	8,0	8,0
	Dipentène	20,0	20,0	20,0
03	Xylène	56,0	50,0	83,0
	Dispersion de microparticules de polymère (comme décrit dans l'exemple 1, partie A(2))	32,9	65,8	-
35	Polymère acrylique thermodurcissable (solution à 65%)	-	-	22,9
	Teneur en solides déterminée, %	51,14	50,59	50,03
	Teneur en microparticules non volatiles en % (sur base des constituants résineux non volatils)	5	10	0

40

On pulvérise sur des panneaux métalliques portant une couche d'ancrage une couche de chacune de ces trois compositions de manière à former un revêtement en coin d'épaisseur croissante. On maintient chaque panneau en position verticale pendant 45 minutes, puis on les passe à l'étuve également en position verticale pendant 10 minutes à 130°C. On détermine dans chaque cas la première épaisseur de couche pour laquelle des coulures en "nappe" apparaissent. Les panneaux portant la composition III présentent des coulures en nappe pour une épaisseur de couche de 60 à 65 microns et davantage, alors que les panneaux portant les compositions I et II ne donnent de coulures en nappe que pour une épaisseur de couche de 75 microns et davantage.

EXEMPLE 5.-

15 Composition de finition à la résine de polyester contenant des microparticules de polymère avec un autre agent de réticulation

On passe les constituants ci-après au broyeur à boulets:

	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
20	Polyester à 8,1% de radicaux hydroxyle (solution à 90% dans l'acétate de 2-butoxyéthyle)	17,11
	Dispersion de microparticules de polymère (comme décrit dans l'exemple 1, partie A(2))	8,39
	Acétate de butyle	6,20
25	Dioxyde de titane	34,30

Après broyage et au sortir du broyeur, on ajoute les constituants suivants :

	<u>Constituant</u>	<u>Parties</u>
	Octoate de zinc (à 22% de zinc)	0,80
30	Solution d'huile de silicone à 2%	2,00
	Acétate de 2-éthoxyéthyle	3,10
	Acétate de butyle	2,80

On ajoute à ce mélange 15,15 parties d'un polyisocyanate aliphatique (à 100% de constituant non volatil contenant 23,5% de radicaux NCO). Après mélange, on pulvérise la composition sur un panneau portant une couche d'ancrage de la façon décrite dans l'exemple 4, après quoi on laisse les solvants s'évaporer pendant 30 minutes et on cuit le panneau 30 minutes à 80°C.

On prépare une composition analogue sans microparticules de polymère. Lors d'une application en pulvérisation com-

me dans l'exemple 4, on observe que la résistance à la formation des coulures en nappe est beaucoup plus faible que celle de la composition contenant les microparticules.

EXEMPLE 6.-

5 Compositions de finition "métallisée" à la résine de polyester, avec et sans microparticules de polymère

On mélange les constituants ci-après identifiés aux colonnes I et II.

	Constituants	I parties	II parties
10	Résine mélamine-formaldéhyde butylée (solution à 67% dans le butanol)	39,3	39,3
	Dispersion de bleu de phtalocyanine (à 9,7% dans le xylène)	3,63	3,63
15	Dispersion de vert-bleu de phtalocyanine (à 8,65% dans le xylène)	2,34	2,34
	Solution de résine alkyde (comme décrit ci-après)	59,83	117,6
	Acétate de butyle	20,1	20,1
20	Méthyléthylcétone	20,1	20,1
	Polymère promoteur de fluidité (solution à 10% dans le xylène)	0,9	0,9
	Dipentène	30,0	30,0
	Dispersion de microparticules modifiées (comme décrit dans l'exemple 1A (2))	77,31	-
25	Dispersion de paillettes d'aluminium (pâte à 20% dans le xylène)	18,15	18,14
	Xylène	-	20,0

30 La résine alkyde utilisée dans le mélange ci-dessus est une solution à 70% de solides dans un mélange 4:1 en poids de xylène et d'isobutanol d'une résine d'une longueur en huile de 34% obtenue par condensation d'huile de coprah, de triméthylolpropane, de glycérol et d'anhydride phtalique dans les proportions molaires de 1,0 : 4,05 : 0,5 : 5,14, respectivement.

35 Les compositions I et II ont chacune une viscosité de 33 secondes dans la coupelle B3 à 25°C suivant la norme B.S.

On applique quatre couches de chaque composition humide-sur-humide sur des panneaux de métal portant une couche d'ancrage en prévoyant une durée d'évaporation de 1 minute entre
40 les applications. Après une dernière durée de 10 minutes pour

l'évaporation, on passe les panneaux à l'étuve à 127°C pour une durée de 30 minutes.

- La maîtrise du mouvement des paillettes d'aluminium lors de l'application, se traduisant par l'absence d'effet de
- 5 "cisaillement" et de "noirceur aux bords" dans les revêtements, est meilleure dans le cas de la composition I que dans celui de la composition II.

REVENDICATIONS

1.- Procédé pour produire un revêtement de surface sur un substrat, caractérisé en ce qu'on applique par pulvérisation sur la surface du substrat une composition comprenant :

- 5 (A) une résine de polyester filmogène, comme défini ci-dessus,
(B) un diluant liquide organique volatil dans lequel la résine de polyester (A) est dissoute;
(C) des microparticules de polymère comme défini ci-dessus,
10 sus, en quantité d'au moins 3% du poids cumulé de la résine de polyester (A) et des microparticules, qui sont insolubles et dispersées de manière stable dans la solution de la résine de polyester dans le diluant (B),
puis on évapore le diluant volatil (B) et on forme un film de
15 polymère sur la surface.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère des microparticules est un polymère ou copolymère d'un ou plusieurs esters alkyliques d'acide acrylique ou méthacrylique.

- 20 3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les microparticules de polymère ont été produites par polymérisation en dispersion de monomères dans un liquide organique dans lequel le polymère résultant est insoluble, en présence d'un stabilisant stérique pour les particules.

- 25 4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le stabilisant stérique utilisé pour la production des microparticules de polymère est un copolymère greffé comprenant un squelette polymère qui n'est pas solvatable par le liquide organique et est capable de s'ancrer aux microparticules de polymère
30 et plusieurs chaînes polymères pendantes portées par le squelette qui sont solvatables par le liquide organique.

- 5.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que les microparticules ont en outre été associées à un polymère, appelé ci-après polymère auxiliaire, qui est soluble dans le di-
35 luant liquide organique volatil qui est le constituant (B) de la composition et qui est aussi compatible avec la résine de polyester filmogène (A).

- 6.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les microparticules ont été associées au polymère auxiliaire
40 par exécution, immédiatement après la polymérisation en dispersion

donnant naissance aux microparticules, d'une polymérisation de monomère supplémentaire à partir duquel le polymère auxiliaire doit dériver dans le liquide inerte initial et en présence de l'agent stabilisant initial.

5 7.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les microparticules de polymère (C) sont contenues en quantité de 3 à 30% du poids cumulé de la résine de polyester filmogène (A) et des microparticules (C).

10 8.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la composition appliquée sur le substrat contient en outre un pigment métallique en paillettes.

9.- Procédé pour produire un revêtement en plusieurs couches sur la surface d'un substrat, caractérisé en ce que, par stade:

(1) on applique par pulvérisation sur la surface une couche de fond comprenant :

(A) une résine de polyester filmogène, comme défini ci-dessus;

(B) un diluant liquide organique volatil dans lequel la résine de polyester (A) est dissoute;

20 (C) des microparticules de polymère, comme défini ci-dessus, qui sont insolubles et dispersées de façon stable dans la solution de la résine de polyester filmogène dans le diluant liquide, en une quantité d'au moins 10% du poids cumulé de la résine de polyester filmogène (A) et des microparticules (C);

25 (C) des particules pigmentaires également dispersées dans la solution de résine de polyester filmogène dans le diluant liquide;

(2) on forme un film de polymère sur la surface au départ de la composition appliquée au stade (1);

(3) on applique sur le film de couche de fond résultant
30 une composition pour couche de finition transparente comprenant :

(E) un polymère filmogène;

(F) un véhicule liquide volatil pour le polymère (E)

(4) on forme un second film de polymère sur le film de couche de fond à partir de la composition appliquée au stade (3).

35 10.- Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que les microparticules de polymère (C) sont contenues en quantité de 10 à 45% du poids cumulé de la résine de polyester filmogène (A) et des microparticules (C).